

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

平2-7000

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成2年(1990)2月14日

F 28 F 21/02

7380-3L

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 炭化珪素質熱交換器

⑯ 特 願 昭57-157765

⑰ 公 開 昭59-46494

⑱ 出 願 昭57(1982)9月10日

⑲ 昭59(1984)3月15日

⑳ 発 明 者 長 島 秀 夫 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社秦野工場内

\textcircled{21} 発 明 者 松 尾 秀 逸 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社秦野工場内

\textcircled{22} 発 明 者 保 科 健 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社秦野工場内

\textcircled{23} 出 願 人 東芝セラミックス株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

\textcircled{24} 代 理 人 弁理士 高 雄 次 郎

審 査 官 村 本 佳 史

1

2

\textcircled{25} 特許請求の範囲

1 高温流体によって隔壁を介して低温流体を加熱する方式の熱交換器において、該隔壁の少なくとも一部が純度99.95%以上でかつFe含有量50PPM以下のCVD法により形成させた炭化珪素によって被覆された耐熱性材料から成っていることを特徴とする炭化珪素質熱交換器。

2 被覆された炭化珪素の気孔率が1.5%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の熱交換器。

3 耐熱性材料が炭化珪素質であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の熱交換器。

4 耐熱性材料が金属シリコンを6.5~35重量%含むことを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の熱交換器。

5 耐熱性材料が嵩密度 3.05 g/cc 以上の炭化珪素焼結体からなることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の熱交換器。

6 耐熱性材料が気孔率9~35%の炭化珪素成形体からなることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の熱交換器。

7 耐熱性材料が65重量%までの窒化珪素を含むことを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の熱交換器。

発明の詳細な説明

5 本発明は熱交換器の改良にかかるものである。一般に熱交換器は高熱伝導性を有するものとして銅、銅合金等が低温(2~300°C)用として、又、高温用(1000°C以下)用としてインコネル、ハステロイ等の金属材料が使用されている。又、特に10 1000°C以上の高温用としては金属の耐熱限界を超えることから、コージライト、炭化珪素等のセラミックス材料が知られている。このセラミックス材料は、一般には耐熱、耐蝕性にはすぐれているが、加工性に難点があり複雑な形状には適さない。又、熱交換器は高度の信頼性が要求され、しかも長寿命のものであることが必要であり、これらの点で従来のセラミック材料では満足すべきものは得られていなかった。例えば、コージライト質のものは低膨脹性であるため耐スボール性には満足できるにしても、均質性に乏しく実用に耐えるものは得られていない。

又、炭化珪素質のものは熱伝導性には良好であ

るが、粘土等で焼結したものは熱間荷重に弱く、又通気性も解決されていない。特に高温においては酸化されて粒子表面に SiO_2 の被膜が形成され、これが順次内部の炭化珪素粒の表面も酸化されるようになり、この成形体表面と内部との応力の差が次第に拡大し、ついには破壊に至る等持てる特性を十分に発揮し得ない状態であつた。

本発明は耐熱性材料基材の特性を十分に生かすべく、これを改善することによつて従来に見られない熱交換器を開発したもので、耐熱性材料基材の表面にCVD(化学蒸着)法によつて純度99.95%以上でFe含有量50PPM以下の炭化珪素被覆を形成させたものである。即ち、通常セラミック質耐熱性材料は気孔の存在を無視し得ず、従つて特に炭化珪素、炭素、窒化珪素等の非酸化物系材料の場合には高温において酸化を受け易い。

従つて、本発明においては耐熱性材料の表面に高純度、高密度の炭化珪素被膜を形成させることによつて酸素の内部への浸透を抑制しようとするものである。

この場合、被膜が容易に酸化されて剥離するようなものでは効果が期待できないから、これを満足させるためにはCVD(化学蒸着)法によつて純度を99.95%以上の緻密なものとし、しかも、これが表面から酸化を受けた場合形成される SiO_2 が不純物の存在によつて容易に変質し応力のバランスを崩してクラック発生の原因となるため、特に変質を受け易いFeの含有率を50PPM以下と限定したものである。

本発明においては基材を被膜との熱膨脹差、安定性等を勘案すると共に被膜の純度と酸化スピードとの間に密接な関係があることを見出した結果なされたもので、その結果、従来のセラミック材料には見られない長寿命の熱交換器を得たものである。

基材となるべき耐熱性材料は被膜の緻密質炭化珪素との結合力が強固なもの程好ましいから、炭化珪素が最適で、その中でも特に炭化珪素の気孔中に6.5~35重量%の金属シリコンを含浸せしめたもの、炭化珪素が自焼結法によつて高密度3.05 g/cc 以上としたもの、或いは炭化珪素に窒化珪素を配合又は結合材として含ませたもの等が良い。

又、被覆される炭化珪素被膜自身に気孔が多数

存在するものは酸化抵抗力が期待できないから、その気孔率は1.5%以下となるようにCVD工程において留意することが必要である。

以下に本発明の実施例につき説明する。熱交換器用の構成パーツとして金属シリコンの含有割合10重量%の再結晶炭化珪素体を用意した。これを CH_3SiCl_3 gas 10cc/minを H_2 gasをキャリアー gas として1300°C、20Torrの減圧下で炭化珪素被膜を形成させた。

表に示すように被膜中のFe分及び気孔率をそれぞれ変化させた。これを接着等の加工を行つて二重管式熱交換器を組立てその評価を行つた。その結果を表に示す。評価は入口温度1200°Cの乾燥空気によつて室温の空気を加熱した場合における被膜のクラック発生迄の日数とした。

同時に基材として自焼結炭化珪素(嵩密度3.10 g/cc)、再結晶炭化珪素(気孔率20%)、窒化珪素結合炭化珪素(窒化珪素30%)を使用し、同様にCVD処理してFe分30PPM含有の炭化珪素被膜(気孔率1%以下)を形成させて寿命を測定した。その結果を表に並べて示す。

No.	CVD 膜 Fe分 (ppm)	CVD 膜 気孔率 (%)	基 材	寿命 (日)
1	10	1✓	Si含有SiC	70
2	30	1✓	//	65
3	50	1✓	//	80
4	80	1✓	//	15
5	30	1.6	Si含有SiC	40
6	30	1✓	自焼結SiC	77
7	30	1✓	再結晶SiC(気孔率20%)	80
8	30	1✓	Si_3N_4 結合 SiC (Si_3N_4 30%)	90
9	—	—	Si含有SiC	12

表から明らかなようにCVD膜を形成しなかつたものが最も寿命が短く、Fe80PPMのもの、或いは膜の気孔率1.6%のものも他の条件のものに比較して相対的に短い寿命であつた。多孔質再結晶炭化珪素体にSiを6.5~35重量%含浸させることはガス不透過性にするために必要なことであ

5

り、この範囲を逸脱するとガスリークが生ずるばかりでなく強度が低下し好ましくない。又、自焼結炭化珪素体はB等の焼結助剤を極微量添加して炭化珪素のみを焼結するものであり、嵩比重3.05 g/cm³以下のものでは強度が低下し、更に特性にバラツキが生ずるようになる。炭化珪素は結合剤として金属シリコンを使用してこれを窒素ガス雰囲気中で焼成することによつて窒化珪素に転化させ、この生成窒化珪素によつて結合強度を発現させる材料も本発明に適用することが可能である。10

しかしながらその範囲は窒化珪素が65重量%迄

6

で、これ以上では熱膨脹が小さくなり炭化珪素被膜のそれとズレが生ずるようになり、クラックが発生しやすくなる。

本発明によつて期待できる効果は単純な形状である二重管式のみならず、一般に知られている多管式のものでもよく、又、自動車のガスタービンエンジンの蓄熱式、伝熱式の形式にとわれることなく応用が可能であり、更に熱交換器全部に適用する場合だけでなく、必要最少限の部分のみに適用することも可能である。

(11)Publication number : 59-046494
(43)Date of publication of application : 15.03.1984

(72)Inventor : NAGASHIMA HIDEO
MATSUO HIDEYASU
HOSHINA TAKESHI

CONSTITUTION: A coating film of silicon carbide of high purity and high density, of which purity is more than 99.95% and Fe content which is apt to rust is less than 50ppm, is formed on the surface of a heat-resistant base material by CVD method, in order to inhibit oxygen from permeating into the base material. A heat exchanger of double pipe structure is assembled using various silicon carbide body as base materials, being treated by CVD method, and the number of days until cracks produces in the coating film is tested when the air in room temperature is heated up to 1,200° C by dry air. As a result, the one on which CVD film is not coated was the shortest in life, and also the one containing 80ppm of Fe was relatively short in life, in comparison with the ones in other conditions.

[Date of extinction of right]